

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-026613

(43)Date of publication of application : 27.01.1989

(51)Int.Cl.

C08F 20/38
G02B 1/04(21)Application number : 62-273270 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI
KAGAKU KOGYO CO LTD(22)Date of filing : 30.10.1987 (72)Inventor : MATSUDA TATSUTO
FUNAE YASUAKI
YOSHIDA MASAHIRO
TAKATANI NORIO

(30)Priority

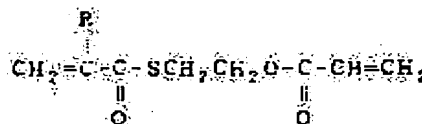
Priority number : 62103017 Priority date : 28.04.1987 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF POLYMER HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer having high refractive index and excellent colorlessness, transparency, heat-resistance and machinability and useful for lens, optical fiber, optical disk, film, etc., by using a polyfunctional thio(meth)acrylate as an essential component and polymerizing the monomer.

CONSTITUTION: The objective polymer can be produced by using (A) a polyfunctional thio(meth)acrylate [e.g. S-acryloyloxyethyl thio(meth)acrylate of formula (R is H or CH₃) as an essential component and carrying out radical polymerization of the component A and, as necessary, (B) other radically copolymerizable monomer (e.g. methyl methacrylate). The monomer of formula I is obtained by converting the thiol corresponding to the ester part into (meth) acrylic acid ester.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-25232

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 220/38	MMV	7242-4 J		
299/02	MRS	7442-4 J		
G 0 2 B 1/04		7132-2K		

発明の数1(全10頁)

(21)出願番号	特願昭62-273270	(71)出願人	999999999 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	昭和62年(1987)10月30日	(72)発明者	松田 立人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒 化学工業株式会社中央研究所内
(65)公開番号	特開平1-26613	(72)発明者	船江 保明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒 化学工業株式会社中央研究所内
(43)公開日	平成1年(1989)1月27日	(72)発明者	吉田 政弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒 化学工業株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願昭62-103017	(74)代理人	弁理士 松本 武彦
(32)優先日	昭62(1987)4月28日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
		審査官	谷口 浩行

最終頁に続く

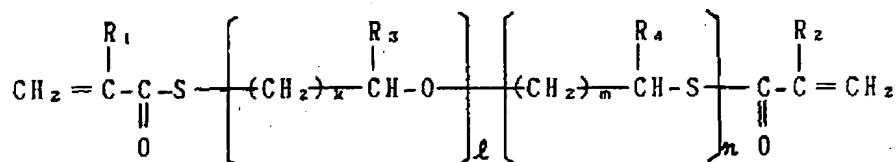
(54)【発明の名称】 高屈折率樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単量体成分をラジカル重合させることにより高屈折率樹脂を製造する方法において、前記重合性単量体成分が、下記一般式(1)～(3)で示される多官能チオメタクリレート（以下重合性単量体〔I〕という）の1種または2種以上と、該重合性単量体

〔I〕とラジカル共重合可能な他の重合性単量体〔II〕とを含み、該重合性単量体〔II〕は環状の重合性単量体を必須成分とすることを特徴とする高屈折率樹脂の製造方法。

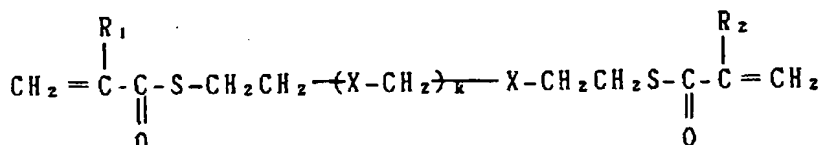
一般式(1)



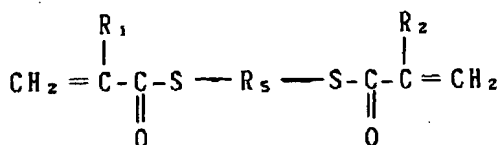
(但し、 R_1 、および R_2 はともに CH_3 であるか一方が H で他方が CH_3 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立に H 、 CH_3 もしくは OH 、 k および m はそれぞれ独立に

1～5の整数、1および n はそれぞれ独立に0または1～4の整数である。)

一般式(2)



(但し、 R_1 、 R_2 および k は一般式(1)におけるのと同じであり、 X は O または S である。
一般式(3)



(但し、 R_1 および R_2 は一般式(1)におけるのと同じであり、 R_5 はフェニレン基、キシリレン基または核置換されたフェニレン基、キシリレン基である。)

【請求項2】重合性単量体〔I〕を重合性単量体成分中5重量%以上の量でラジカル重合する特許請求の範囲第1項記載の高屈折率樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は新規な無色透明性に優れた高屈折率樹脂の製造方法に関する。

<従来の技術>

レンズ、プリズム、光導波路のような光学部材は当該分野において知られている。このような光学部を製造するのに使用される材料は無色で透明であることが必要である。また、これらの材料は高い屈折率を有していることが望ましい。レンズの場合には高屈折率の材料を使用することによって低屈折率の材料から作られた厚いレンズと同じ焦点距離を有する薄いレンズを作ることが可能となる。薄いレンズを使用すると光学集成分の中のレンズによって占められる空間の体積を減らすことができ光学装置を軽量小型化する利点が生ずる。中でも眼鏡用レンズにおいて、無機光学レンズに替る素材として透明性合成樹脂よりなる高屈折率レンズ用樹脂はその軽量性や耐衝撃性、成型加工性、染性が良好なことから、プラスチックレンズの材料として適用分野を拡大しつつある。

従来、プラスチックレンズ材料として用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が一般に用いられているが、ジエチレングリコール

ビスアリルカーボネート樹脂およびポリメチルメタクリレートは屈折率が1.49~1.50と小さいため、これらの樹脂をプラスチックレンズに成型すると、無機光学ガラスレンズに比較して、中心厚、コバ厚および曲率が大きくなる欠点があった。また、ポリカーボネートは屈折率が1.58~1.59と高いが、成型時に複屈折が生じやすく、光学的均一性において欠点があった。また、ビニルフタレンやビニルカルバゾールは高屈折率な樹脂を与えるが、得られる樹脂は分散が大きい、着色が著しい等光学用プラスチックレンズ材料として満足できるものではなかった。

更にポリメチルメタクリレート、ビニルフタレンやビニルカルバゾールを用いた樹脂は、非架橋構造であるため耐熱性が十分でないため、切削加工や玉摺加工時に樹脂が融着し、このような加工が必要とされる分野、例えば精密光学機器用レンズ、光学素子や眼鏡用プラスチックレンズ材料としては満足できるものではなかった。

<発明が解決しようとする問題点>

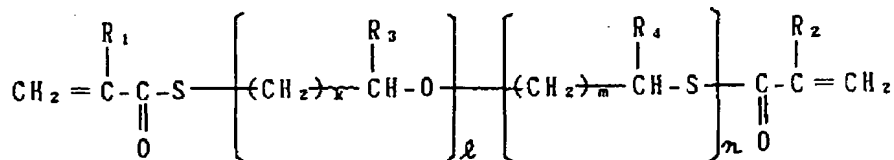
本発明の目的は、無色透明性、耐熱性に優れ、しかも低分散な高屈折率樹脂の製造方法を提供することにある。

<問題点を解決するための手段および作用>

本発明者らはこのような現状にかんがみ鋭意検討を重ねた結果、特定構造の含硫黄系重合性単量体を必須成分に用いラジカル重合開始剤の存在下に重合して得られる樹脂が、上記問題点を解決し、高屈折率で無色透明性、耐熱性に優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、重合性単量体成分をラジカル重合させることにより高屈折率樹脂を製造する方法において、前記重合性単量体成分が、下記一般式(1)~(3)で示される多官能チオメタクリレート（以下重合性単量体〔I〕という）の1種または2種以上と、該重合性単量体〔I〕とラジカル共重合可能な他の重合性単量体〔II〕とを含み、該重合性単量体〔II〕は環状の重合性単量体を必須成分とすることを特徴とする。

一般式(1)

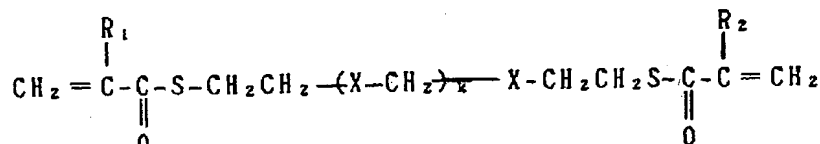


(但し、 R_1 、および R_2 はともに CH_3 であるか一方が H で他方が CH_3 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立に

H 、 CH_3 もしくは OH 、 k および m はそれぞれ独立に1~5の整数、 l および n はそれぞれ独立に0または1

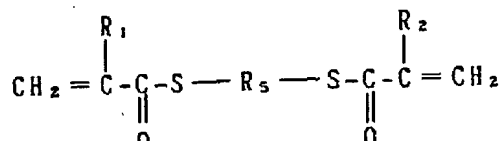
～4の整数である。)

一般式(2)



(但し、 R_1 、 R_2 および k は一般式(1)におけるのと同じであり、 X または O または S である。

一般式(3)

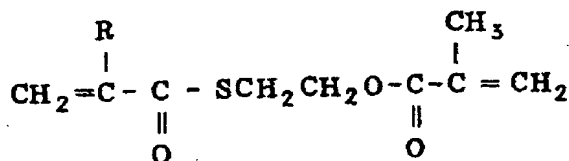
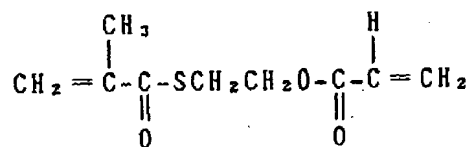


(但し、 R_1 および R_2 は一般式(1)におけるのと同じであり、 R_5 はフェニレン基、キシリレン基または核置換されたフェニレン基、キシリレン基である。)

本発明に用いる重合性単量体〔I〕としては、該エステル部に相当するチオールを通常の方法で(メタ)アクリル酸エステルとすることにより得られるものである。例えば、該エステル部に相当するチオール(メタ)アクリル酸ハライドとから脱ハロゲン化水素して得る方法を挙げることができる。

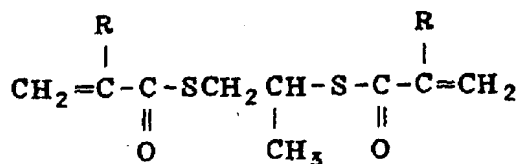
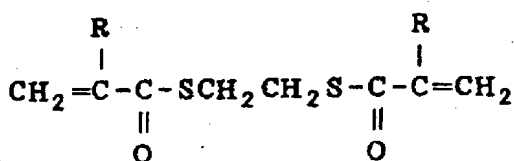
本発明において、重合性単量体〔I〕は、分子内に少なくとも1つのチオエステル基を有するとともに分子両端

に重合性不飽和基を有し、分子両端の重合性不飽和基は、ともにメタクリレート基であるか、または、一方がアクリレート基であり他方がメタクリレート基であることを要する。このように分子両端の少なくとも一方をメタクリレート基にする理由は、メタクリレートがアクリレートに比べて次のような長所を有するからである。すなわち、ガラス転移点(T_g)が高いため、眼鏡用レンズなどを作る際の切削研磨加工時に融着が起きにくく、熱変形も起きにくい。表面硬度が高いため、傷が付きにくい。吸水性が小さいため、吸水による透明性の低下が起きにくい。本発明に用いる重合性単量体〔I〕としては、例えば〔以下、 R はともに CH_3 であるか一方が H で他方が CH_3 である。〕

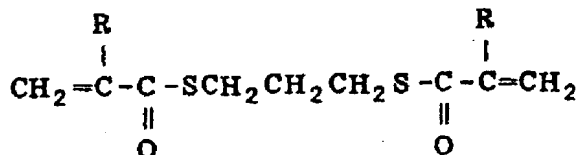


S-2-メタクリロイルオキシエチルチオ(メタ)アクリレート

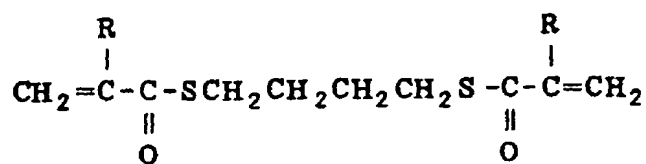
1, 2-ビス〔(メタ)アクリロイルチオ〕エタン



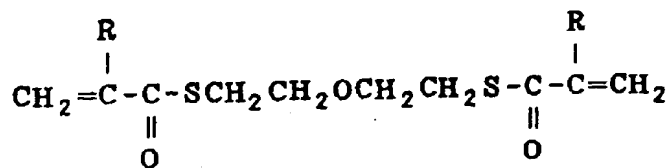
1, 2-ビス〔(メタ)アクリロイルチオ〕プロパン



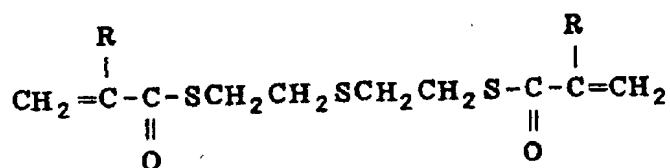
1, 3-ビス〔(メタ)アクリロイルチオ〕プロパン



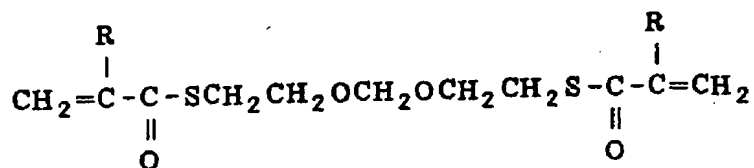
1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] ブタン



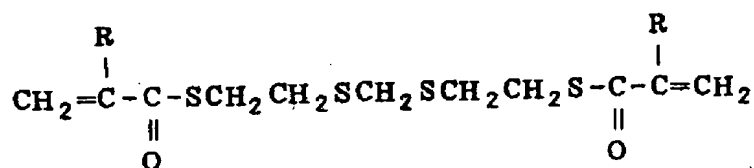
ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチル] エーテル



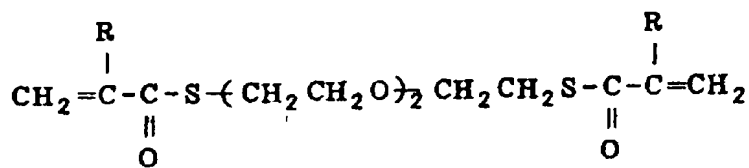
ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチル] スルフィ ド



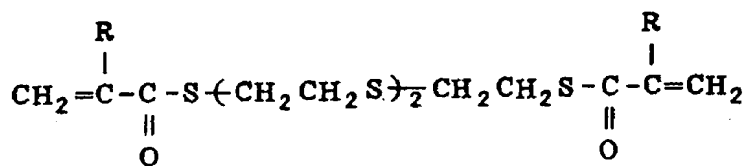
ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエトキシ] メタン



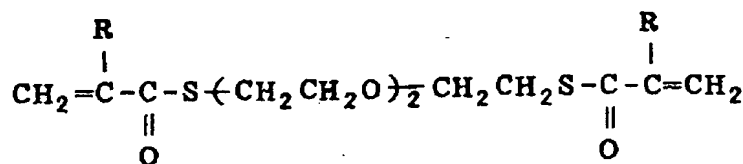
ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチルチオ] メタ ン



1, 2-ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエトキシ] エタン

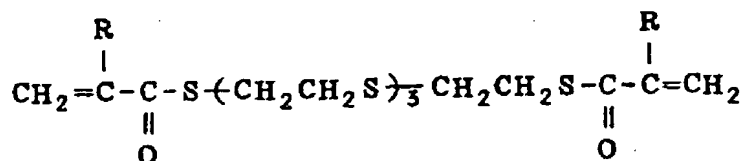


1, 2-ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチルチ オ] エタン



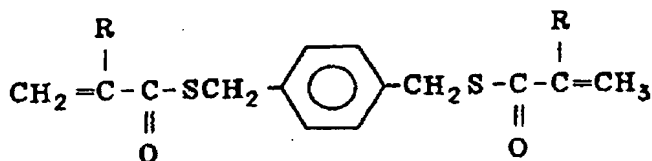
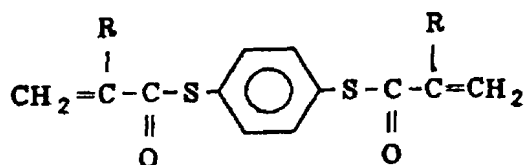
ビス [2- (2- (メタ) アクリロイルチオエトキシ)

エチル] エーテル



ビス [2- (2- (メタ) アクリロイルチオエチルチオ
エチル] スルフィド

1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオ] ベンゼン



1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルチオメチル] ベン
ゼン

等を挙げることができ、これらに限定されるものではない。

高屈折率樹脂は、上記重合性単量体 [I] の1種または2種以上のみでも得られるが、本発明では、コスト低減のために、これに他の重合性単量体 [II] をラジカル共重合させる。この重合性単量体 [II] は環状の重合性単量体を必須成分とし、必要に応じ、非環状の重合性単量体を併用する。本発明において環状の重合性単量体を必須成分とする理由は、環構造は分子容が小さく、したがって分子屈折を大きくするため、このような環構造を含む重合性単量体を用いると屈折率のより大きな重合体を得ることができるからである。

なお、他の重合性単量体 [II] としては、屈折率1.48以上のものが好ましい。

本発明において使用できる環状の重合性単量体としては、特に限定される訳ではないが、例えば、シクロヘキシルメタクリレート、4-*t*-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロフェニルアクリレート、クロロフェニルメタクリレート、プロモフェニルアクリレート、プロモ

フェニルメタクリレート、トリクロロフェニルアクリレート、トリクロロフェニルメタクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、3-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、2- (2-メタクリロイルオキシエチル) チオフェン、プロモ-2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、ジプロモ-2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、トリプロモ-2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3-デセルオキシエチルメタクリレート、2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3-デセルチオエチルメタクリレート、2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3, 4-ジクロロデシルチオエチルメタクリレート、2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3, 4-ジプロモデシルチオエチルメタクリレート等の単官能アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル類；2, 2-ビス- (4-アクリロイルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-メタクリロイルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、ビス- (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) スルホン、2, 2-ビス- (3, 5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパ

ン、2, 5-ビスメタクリロイルオキシメチルチオフェン、2, 5-ビスメタクリロイルオキシメチル6-、4-ジプロモチオフェン等の多官能アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル類；シクロヘキシル-2-クロロアクリレート、シクロヘキシル-2-プロモアクリレート、2-トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕-3-デセニルオキシエチル-2-クロロアクリレート、2-トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕-3-デセニルチオエチル-2-クロロアクリレート、2-トリシクロ

〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕-3, 4-ジプロモデシルオチエチル-2-クロロアクリレート等の2-ハロゲンアクリル酸エステル類；フェニルチオアクリレート、フェニルチオメタクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸エステルおよびチオメタクリル酸エステル類；安息香酸アリル、フタル酸ジアリル、2, 2-ビス-（4-アリルオキシカルボニルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、2, 2-ビス-（4-アリルオキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン等のアリルエステル、アリルカーボネートおよびアリルエーテル類；スチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、ジクロルスチレン、ジプロモスチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル芳香族類；を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

本発明において使用できる非環状の重合性単量体としては、特に限定される訳ではないが、例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2, 3-ジプロモプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、メチル-2-クロロアクリレート、メチル-2-プロモアクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、ブチルチオアクリレート、ブチルチオメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレート等の反応性オリゴマー類を挙げることができ、これら1種または2種以上を用いることができる。

本発明の製造方法において、重合性単量体〔I〕は、重合体に高屈折率と架橋構造とを付与せしめ、よって耐熱性に優れ、切削加工や玉摺加工時に融着や目詰りが生じにくく、加工時に樹脂分が付着することのない高屈折率

樹脂を得るために用いるものである。このような特徴を十分に発現させるために、重合性単量体〔I〕の使用量は重合性単量体成分中、5重量%以上が好ましく、更に好ましくは10重量%以上である。5重量%未満の量では重合性単量体〔I〕の高屈折率化に及ぼす寄与が小さくなるとともに、架橋密度が小さくなり耐熱性や切削加工性、玉摺加工性等の向上に対する効果が小さい。

重合性単量体〔II〕は得られる高屈折率樹脂の屈折率を考慮して、必要によりその種類と使用量を適宜選択して用いるのであるが、高屈折率でしかも無色透明性に優れた樹脂を得るうえで、好ましくはその使用量を重合性単量体成分中、95重量%未満、より好ましくは90重量%未満とするのが好適である。

本発明の製造方法は、重合性単量体〔I〕を必須成分とし、必要により重合性単量体〔II〕を含む重合性単量体成分をラジカル重合して高屈折率樹脂とすることにより達成される。ラジカル重合の方法は特に制限されることがなく、従来から周知の方法を採用することができ、その具体例としては例えば、

① 重合性単量体成分をラジカル重合開始剤の存在下に加熱重合する方法、

② 重合性単量体成分を光増感剤の存在下に紫外線重合する方法、

③ 重合性単量体成分を電子線重合する方法等を挙げることができる。

①の方法は最も一般的な方法であり、装置も簡便である上に、ラジカル重合開始剤も比較的安価である。

②の方法による場合は、硬化速度が速く、重合時間を短かくすることができる。

③の方法では、ラジカル重合開始剤や光増感剤の不存在下でも重合できるので、高屈折率樹脂中への不純物の混入を少なくすることができる。

①の方法による場合、その重合の手法は特に制限されず従来からの公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法を挙げることができる。これらの方法のうち本発明においては、注型重合により重合時に所望の形状に形付できるために、塊状重合によるのが好ましく、例えばラジカル重合開始剤を加えた重合性単量体成分をガラス製のモールドに注入して、30～60℃から次第に昇温して重合させる方法がその具体例である。また、重合開始剤の種類及び使用量を適宜選択することにより反応インジェクションモールド法の成形法によっても高屈折率樹脂とすることができる。注型重合以外の場合は、重合した後所望の形状に形付する工程を必要とする。重合に際し、使用できるラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物や、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-ア

ゾビスー（２，４－ジメチルバレロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）等のアゾ系化合物等を挙げることができ、これらの１種または２種以上を通常重合性単量体成分に対し、０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～５重量％の範囲で必要により促進剤と併用して用いることができる。

重合条件は、重合性単量体成分の種類、組成比及び重合開始剤の種類等によって影響を受けるので一概に限定できないが、一般に比較的低温下で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下で後重合を行い硬化させる重合法が好適である。また、重合時間は各種の条件によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に２～４０時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

②および③の方法による場合は通常、法型による塊状重合の方法を採用するのが好適である。但し、②の方法の場合は光増感剤の存在下とする事を必要とする。例えば、②の方法では重合性単量体成分に光増感剤を配合し、③の方法では重合性単量体成分をそのまま紫外線もしくは電子線に照射することにより、容易に高屈折率樹脂とすることができ、この際②の方法において使用できる光増感剤としては、例えばベンジン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、２－ヒドロキシ－２－ベンゾイルプロパン、ベンジルジメチルケタール、アゾビスイソブチロニトリル、チオキサントン等の光増感剤を使用することができ、これらの１種または２種以上を通常重合性単量体成分に対し、０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～８重量％の範囲で用いることができる。

本発明において①～③のいずれの方法によるかは、高屈折率樹脂に所望される性能に応じて適宜選択すればよく、場合によっては複数個の方法を組み合わせてもよい。

本発明の製造方法による高屈折率樹脂は、公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、防滴剤、着色剤等を適宜含んでいてもよい。

<発明の効果>

本発明の製造方法により得られる高屈折率樹脂は重合性単量体〔１〕を必須成分に用いて得られるために、高屈

折率でしかも無色透明性に優れ、耐熱性や切削加工性等も優れているので、光学材料用樹脂として例えばレンズ、光ファイバー、光ディスク、フィルム等の部材として更に顔料、充填剤等を配合して装飾用、建材用成型物にも使用できる。

本発明はこの様な特徴を有する高屈折率樹脂を簡便に得るための方法を提供するものである。

<実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例１

１，２－ビスー（メタクリロイルチオ）エタン７０重量部、スチレン２０重量部、ベンジルメタクリレート１０重量部、２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール０．２重量部と２，２’－アゾビスー（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．５重量部との混合物を２枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、５０℃で６hr、６０℃で１６hr、更に９０℃で２hr加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂は無色透明であった。この高屈折率樹脂の諸物性を第１表に示した。

実施例２～６

実施例１において、重合性単量体成分の組成を第１表に示した通りとする以外は実施例１と同様の操作をくり返して高屈折率樹脂を得た。それらの諸物性を第１表に併せて示した。

比較例１

ジエチレングリコールジアリルカーボネート１００重量部とジイソプロピルパーオキシジカーボネート２．５重量部との混合物を２枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、４０℃で１hr、４５℃で１hr、５０℃で１hr、６０℃で１６hr、９０℃で２hr、更に１１０℃で２hr加熱し重合させた。得られた比較用樹脂は無色透明であった。この比較用樹脂の諸物性を第１表に併せて示した。

比較例２

メチルメタクリレート１００重量部と２，２’－アゾビスー（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．５重量部との混合物を２枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、５０℃で６hr、６０℃で１６hr、更に９０℃で２hr加熱し重合させた。得られた比較用樹脂は無色透明であった。この比較用樹脂の諸物性を第１表に併せて示した。

第 1 表

実施例	重合性単量体成分		重合開始剤 (重量部)	添加剤 (重量部)	外観	屈折率	アッ ペ数	全光 線透 過率 (%)	切削 加工 性	耐熱 性
	重合性単量体 (I) (重量部)	重合性単量体 (II) (重量部)								
1	BMTE (70)	St (20) BzMA (10)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	無色透明	1.601	34.0	91	○	○
2	BMTE (60)	St (20) TBPMA (20)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	〃	1.609	32.8	90	○	○
3	BMTE (60)	BzMA (20) TBPMA (20)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	〃	1.604	34.0	91	○	○
4	BMTE (50)	BzMA (20) Br, BMEPP (30)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	〃	1.595	32.9	91	○	○
5	BMTEE (60)	BzMA (20) TBPMA (20)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	〃	1.595	35.3	91	○	○
6	BMTEE (50)	BzMA (20) Br, BMEPP (30)	V-65(0.2)	HMPBT(0.2)	〃	1.588	34.0	90	○	○
比較例 1	—	ADC (100)	IPP (2.5)	—	〃	1.500	58.8	92	○	○
比較例 2	—	MMA (100)	V-65(0.5)	—	〃	1.491	57.8	92	融着	△

実施例 7

ビスー (2-メタクリロイルチオエチル) スルフィド 50 重量部、スチレン 40 重量部、アクリロニトリル 10 重量部、2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール 0.1 重量部、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 0.1 重量部と 2, 2'-アゾビスー (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 重量部との混合物を 2 枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に

注入し、50℃で 6hr、60℃で 16hr、更に 110℃で 2hr 加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂は無色透明であった。この高屈折率樹脂の諸物性を第 2 表に示した。

実施例 8～14

実施例 7 において、重合性単量体成分の組成を第 2 表に示した通りとする以外は実施例 7 と同様の操作をくり返して高屈折率樹脂を得た。それらの諸物性を第 2 表に併せて示した。

第 2 表

実施例	重合性単量体成分		重合開始剤 (重量部)	添加剤 (重量部)	外観	屈折率	アッ ペ数	全光 線透 過率 (%)	切削 加工 性	耐熱 性
	重合性単量体 (I) (重量部)	重合性単量体 (II) (重量部)								
7	BMTE (50)	St (40) AN (10)	V-65(0.5)	HMPBT(0.1) MMP (0.1)	無色透明	1.596	33.6	91	○	○
8	BMTEE (50)	St (40) AN (10)	V-65(0.5)	HMPBT(0.1) MMP (0.1)	〃	1.585	33.7	91	○	○
9	BMTEEE (50)	St (40) AN (10)	V-65(0.5)	HMPBT(0.1) MMP (0.1)	〃	1.573	35.2	90	○	○
10	BMTE (30)	SBzTMA (50) St (10) AN (10)	V-65(0.5)	HMPBT(0.1) MMP (0.1)	〃	1.608	32.8	90	○	○
11	BMTE (50)	DTEMA (50)	V-65(0.5)	HMPBT(0.2)	〃	1.587	42.0	90	○	○
12	BMTEEE (50)	St (30) MCA (20)	V-65(0.5)	HMPBT(0.2)	〃	1.565	40.5	90	○	○

実施例	重合性単量体成分		重合開始剤 (重量部)	添加剤 (重量部)	外観	屈折率	アッ ペ数	全光 線透 過率 (%)	切削 加工 性	耐熱 性
	重合性単量体 (I) (重量部)	重合性単量体 (II) (重量部)								
13	BMTEEE (50)	St (30) TMMA (20)	V-65(0.5)	HMPBT(0.2)	//	1.578	36.6	91	○	○
14	BMTEEE (50)	St (30) TMMA (20)	V-65(0.5)	HMPBT(0.2)	//	1.578	36.5	91	○	○

実施例 15

ビスー (2-メタクリロイルチオエトキシ) メタン 40 重量部、スチレン 40 重量部、ベンジルメタクリレート 20 重量部、2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール 0.2 重量部、2, 2'-アゾビスー (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.2 重量部と 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサノー 1-カルボニトリル) 0.1 重量部との混合物を 2 枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、50℃で 6hr、60℃で 16hr、更に 110℃で 2hr 加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂は無色透明であった。この高屈折率樹脂の諸物性を第 3 表に示した。

実施例 16~17

実施例 15 において、重合性単量体成分の組成を第 3 表に示した通りとする以外は実施例 15 と同様の操作をくり返して高屈折率樹脂を得た。それらの諸物性を第 3 表

に併せて示した。

実施例 18

ビスー (2-メタクリロイルチオエチル) スルフィド 50 重量部、スチレン 40 重量部、アクリロニトリル 10 重量部とベンゾイルイソプロピルエーテル 2.0 重量部との混合物を 2 枚のガラス板とシリコンラバー製ガスケットよりなるモールド中に注入し、80W/cm のランプ出力をもつ 3kw 高圧水銀灯を用い、10cm の距離で表裏それぞれ延べ 120 秒間紫外線を照射した。その後、110℃で 2 時間加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂は無色透明であった。この高屈折率樹脂の諸物性を第 3 表に併せて示した。

比較例 3~5

実施例 1 において、重合性単量体成分の組成を第 3 表に示した通りとする以外は実施例 1 と同様の操作をくり返して高屈折率樹脂を得た。それらの諸物性を第 3 表に併せて示した。

第 3 表

実施例	重合性単量体成分		重合開始剤 (重量部)	添加剤 (重量部)	外観	屈折率	アッ ペ数	全光 線透 過率 (%)	切削 加工 性	耐熱 性
	重合性単量体 (I) (重量部)	重合性単量体 (II) (重量部)								
15	BMTEM (40)	St (40) BzMA (10)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	無色透明	1.586	34.8	91	○	○
16	BMTMB (30)	St (30) BzMA (30) TeEDMA (10)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	//	1.584	35.2	90	○	○
17	BMTES (50) BMTEEE (30)	St (20)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	//	1.597	36.4	91	○	○
18	BMTES (50)	St (40) AN (10)	ベンゾイン イソプロピ ルエーテル (2.0)	-	//	1.596	33.6	91	○	○
比較例3	BMTE (50)	MMA (50)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	//	1.550	46	91	融着	変形
比較例4	BATEE (90)	DEGDM (10)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	//	1.575	38	90	傷	○
比較例5	BATEE (50)	St (40) AN (10)	V-65(0.2) V-40(0.1)	HMPBT(0.2)	//	1.582	34	90	融着	変形

物性評価は以下の様にして行った。

・無色透明性…注型重合により得た厚さ 1.5mm のシー

ト状重合物の着色度合を目視により判定した。

・屈折率とアッペ数…注型重合により得た厚さ1.5mmのシート状重合物の小片を、アッペの屈折計を用いて屈折率を測定し、分散表からアッペ数の値を求めた。

・全光線透過率…注型重合により得た厚さ1.5mmのシート状重合物を濁度計を用いて測定した。

・切削加工性…注型重合により得た厚さ1.5mmのシート状重合物をダイヤモンドカッターにて切断し、その際の切削面の割れ、ヒビ、融着等の有無を観察した。全く割れ、ヒビ、融着等のないものを○印で表示した。

・耐熱性…注型重合により得た厚さ1.5mmのシート状重合物を100℃の熱風乾燥機中に3時間入れ、その際のソリ等の変形を観察した。全く変形の認められなかったものを○印で表示した。

BMTE 1, 2-ビスメタクリロイルチオエタン

BMTEE ビス-2-メタクリロイルチオエチルエーテル

BMTES ビス-2-メタクリロイルチオエチルスルフィド

BMTEEE 1, 2-ビス- (2-メタクリロイルチオエトキシ) エタン

BMTEM ビス-2-メタクリロイルチオエトキシメタン

BMTEB 1, 4-ビスメタクリロイルチオメチルベンゼン

BzMA ベンジルメタクリレート

St スチレン

TBPMA 2, 4, 6-トリプロモフェニルメタクリレート

ト

Br₄BMEPP 2, 2-ビス- (3, 5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン

MTMA S-メチルチオメタクリレート

SBzTMA S-ベンジンチオメタクリレート

AN アクリロニトリル

TeEDMA テトラエチレングリコールジメタクリレート

DTEMA 2-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3-デセルチオエチルメタクリレート

MCA メチル-2-クロロアクリレート

TMMA 2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン

ADC ジエチルグリコールジアリルカーボネート

MMA メチルメタクリレート

V-65 2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)

V-40 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)

MMP 4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン

HMPBT 2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール

IPP ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

BTEE 2, 2'-オキシジエタンチオールジアクリレート

DEGDM ジエチレングリコールジメタクリレート

フロントページの続き

(72)発明者 高谷 昭夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒
化学工業株式会社中央研究所内

(56)参考文献 特開 昭63-188660 (J P, A)